

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000072590 A**

(43) Date of publication of application: **07.03.00**

(51) Int. Cl.

**C30B 15/22**

(21) Application number: **10236717**

(22) Date of filing: **24.08.98**

(71) Applicant: **SUMITOMO METAL IND LTD**

(72) Inventor:  
**OKUI MASAHIKO  
EGASHIRA KAZUYUKI  
KUBO TAKAYUKI  
ITO MASATO**

(54) **GROWTH OF HIGH QUALITY SINGLE SILICON CRYSTAL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for growing a high quality long single silicon crystal having a large diameter, making it possible to obtain by CZ method a wafer in which defects such as rearrangement clusters and IR light-scattering sites are reduced as much as possible.

SOLUTION: This method for growing a single silicon crystal comprises pulling up the single silicon crystal in a state flattening or upward projecting the shape of a solid-liquid interface between the growing single

crystal and a melted liquid at such a low speed that the outer diameter of a ring-like oxidation-induced lamination defect generated in the single crystal is contained in a range of 0-60% based on the diameter of the crystal. The method for growing a single silicon crystal further contains controlling the rotation rate of the crucible to 25 rotations/min. The method for growing a single silicon crystal further contains controlling the rotation rate of the single crystal to <sup>3</sup>13 rotations/min. The method for growing a single silicon crystal further contains controlling the rotation rate of the crucible to 25 rotations/min and controlling the rotation rate of the single crystal to <sup>3</sup>13 rotations/min.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-72590  
(P2000-72590A)

(43) 公開日 平成12年3月7日 (2000.3.7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 3 0 B 15/22

識別記号

F I

C 3 0 B 15/22

マークシート (参考)

4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平10-236717

(22) 出願日

平成10年8月24日 (1998.8.24)

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 奥井 正彦

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(72) 発明者 江頭 和幸

佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地住

友シチックス株式会社内

(74) 代理人 100103481

弁理士 森 道雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高品質シリコン単結晶の育成方法

(57) 【要約】

【課題】 C Z法にて転位クラスターや赤外線散乱体のようなGrown-in欠陥を、できるだけ少なくしたウェーハを採取できる、大径長尺の高品質単結晶の育成方法の提供。

【解決手段】 (1) 単結晶内部に生じるリング状酸化誘起積層欠陥の外径が、結晶の直径の0~60%の範囲に含まれる低速にて、育成中の単結晶と融液との固液界面形状が平坦もしくは上凸になる状態で引き上げをおこなうシリコン単結晶の育成方法。(2) るつぼの回転速度を5回転/分以下とする(1)のシリコン単結晶の育成方法。(3) 単結晶の回転速度を13回転/分以上とする(1)のシリコン単結晶育成方法。(4) るつぼの回転速度を5回転/分以下、かつ単結晶の回転速度を13回転/分以上とする(1)のシリコン単結晶育成方法。

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】単結晶内部に生じるリング状酸化誘起積層欠陥の外径が、結晶の直径の0～60%の範囲に含まれる低速にて、育成中の単結晶と融液との固液界面形状が平坦、もしくは上凸になる状態で引き上げることを特徴とするシリコン単結晶の育成方法。

【請求項2】るつぼの回転速度を5回転/分以下とすることを特徴とする請求項1に記載のシリコン単結晶の育成方法。

【請求項3】単結晶の回転速度を13回転/分以上とすることを特徴とする請求項1に記載のシリコン単結晶の育成方法。

【請求項4】るつぼの回転速度を5回転/分以下、かつ単結晶の回転速度を13回転/分以上とすることを特徴とする請求項1に記載のシリコン単結晶の育成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体材料として使用されるシリコンウェーハ用単結晶の、より詳しくは

【0002】

【従来の技術】半導体材料のシリコンウェーハに用いるシリコン単結晶を製造するには種々の方法があるが、その中で最も広く採用されている方法がCZ法による単結晶育成装置の模式的断面図を示す。この図においてルツボ1は、有底円筒状の石英製内層保持容器1aと、その外側に嵌合された同じ形状の有底円筒黒鉛製の外層保持容器1bとから構成されている。このルツボ1は、所要の速度で回転できる支持軸1cに支持され、ルツボ1の外側には円筒状ヒーター2が同心位置に配設されている。ルツボ1の中心軸上方には引き上げ棒あるいはワイヤー等からなる回転できる引き上げ軸4が配設され、その下部先端にはシードチャック5が設置されている。単結晶の育成は、ルツボ1の内部にはヒーター2により加熱溶解した原料シリコンの融液3を充填し、引き上げ軸のシードチャック5に取り付けられた種結晶を、始めに融液3の表面に接触させる。次いで支持軸1cにより回転されるルツボと、同方向または逆方向に引き上げ軸を回転させながら引き上げて、種結晶の先端に融液3を凝固成長させていくことによって単結晶を育成していく。

【0003】単結晶は、まず結晶を無転位化するために種結晶に付着した初期径よりも細くして成長させるシード絞りをおこない、つぎに所要単結晶ボディ直径とするためのショルダー部を形成させ、その後、肩変えして一定ボディ直径で成長させる。必要な長さまで到達すると、無転位の状態で単結晶を融液から切り離すためにテイル絞りをおこない、育成を終了する。融液から切り離

された単結晶は、育成装置から取り出されて、所定の条件で冷却され、その後、結晶の引き上げ軸と垂直にスライスされウェーハに加工される。このようにして得られたウェーハは、種々のデバイスの基板材料として用いられる。

【0004】CZ法による単結晶育成技術の進歩により、無欠陥、無転位の大型単結晶が製造されるようになってきているが、デバイスの製造では、この単結晶から得られたウェーハが数百のプロセスを経過して製品化される。その過程で数多くの物理的処理、化学的処理、さらには熱的処理が施され、中には1000℃以上での高温処理など過酷な熱的環境での処理も含まれる。このため、結晶成長直後には観察不可能であるが、単結晶の成長過程でその原因が導入されており、デバイス製造の過程でもこれが消失せず、ときには顕在化するなどして、デバイスの性能を低減させる結果となる微小欠陥、すなわちGrown-in欠陥が問題になる。

【0005】これらGrown-in欠陥の代表的なものの分布は、例えば図2のように観察される。これは、成長直後の単結晶からウェーハを切り出し、硝酸銅水溶液に浸けてCuを付着させ、900℃、20分の熱処理後、X線トポグラフ法により微小欠陥分布の観察をおこなった結果を、模式的に示した図である。すなわち、このウェーハは、外径の約2/3の位置に、リング状に分布した酸化誘起積層欠陥—以下OSF(Oxygen induced Stacking Fault)というものが現れたものであるが、その内側部分には赤外線散乱体(COPあるいはFPDともいわれるが、いずれも同じ欠陥種)欠陥が見出される。また、リング状OSFに接してすぐ外側には酸素析出促進領域があり、ここでは酸素析出物が現れやすい。そしてウェーハの外周部は転位クラスターの発生しやすい部分となっている。

【0006】上記の欠陥の発生状況は、単結晶育成の引き上げ速度に大きく影響される。健全な単結晶を得る育成速度の範囲内にて、引き上げ速度を変え成長させた単結晶について、結晶中心の引き上げ軸に沿って縦方向に切断された面での各種のGrown-in欠陥の分布を調べると、図3のような結果がえられる。単結晶引き上げ軸に対し垂直に切り出した円盤状のウェーハ面で見ると、ショルダー部を形成させた後、育成速度を下げていくと、結晶外周部からリング状OSFが現れる。外周部に現れたこのリング状OSFは、育成速度の低下にともない、その径が次第に小さくなり、やがては無くなって、ウェーハ全面がリング状OSFの外側部分に相当するものになってしまう。すなわち図2は、図3における単結晶のAの位置、またはその引き上げ速度で育成した単結晶のウェーハを示したもので、リング状OSFを基準にすれば、育成速度の速い場合はリング状OSFの内側領域に相当する高速育成単結晶となり、遅い場合は外側領域の低速育成単結晶となる。

【0007】結晶の転位は、その上に形成されたデバイスの特性を劣化させる原因になることはよく知られている。また、OSFはリーク電流増大など電気特性を劣化させるが、リング状OSFにはこれが高密度に存在する。そこで、現在通常のLSI用には、リング状OSFが単結晶の最外周に分布するような、比較的高速の引き上げ速度で単結晶が育成されている。それによって、ウェーハの大部分をリング状OSFの内側部分、すなわち高速育成単結晶として、転位クラスターを回避する。これは、リング状OSFの内側部分は、デバイスの製造過程にて発生する重金属汚染に対するゲッタリング作用が、外側部分よりも大きいことにもよっている。

【0008】近年LSIの集積度増大にともない、ゲート酸化膜圧が薄膜化されてデバイス製造工程での温度が低温化してきている。このため、高温処理で発生しやすいOSFが低減され、結晶の低酸素化もあってリング状OSFなどのOSFは、デバイス特性を劣化させる因子としての問題が少なくなってきた。しかし、高速育成単結晶中に主として存在する赤外線散乱体欠陥の存在が、薄膜化したゲート酸化膜の耐压特性を大きく劣化させることが明らかになっており、高集積度化への対応が困難になっている。

【0009】これに対し、例えば、リング状OSFの外側領域の単結晶をより高速で育成する方法の発明が特開平2-257991号公報に開示された。これは、凝固直後の単結晶の引き上げ軸方向の温度勾配を大きくすることにより、リング状OSFが単結晶内に現れない上限の引き上げ速度を、通常的高速育成単結晶の引き上げ速度の範囲にまで上げて、低速育成単結晶を製造しようとするものである。リング状OSFの外側部分の単結晶とすることにより、デバイスのゲート酸化膜耐压特性は改善される。しかしながらこの公報には、転位クラスターなどのGrown-in欠陥発生に対処については何も示されていない。また、特開平8-330316号公報では、単結晶育成時の引き上げ速度と結晶内の温度勾配を制御して、転位クラスターを生成させることなく、リング状OSFの外側部分のみを全面に広げる方法の発明が提示されている。しかし、この方法は非常に限られた育成条件、すなわち極めて狭く限定された面内の温度勾配と引き上げ条件とを同時に要求されるので、大径化し、大量生産を要求される製造現場では採用困難である。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、CZ法にて転位クラスターや赤外線散乱体のようなGrown-in欠陥をできるだけ少なくしたウェーハを採取できる、大径長尺の高品質単結晶を容易に製造し得る単結晶育成方法の提供にある。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、直径が6インチ、および8インチの単結晶の通常生産の育成方法

を基本とし、その範囲内にて種々条件を変え、Grown-in欠陥におよぼす育成条件の影響を調査した。

【0012】調査の方法は、育成後の単結晶の種々の位置から結晶引き上げ軸方向に垂直な面のウェーハを切り出し、それらを用いて欠陥の検出をおこない、単結晶全体としての欠陥分布を確認した。また、引き上げ速度を連続的に変化させて単結晶を育成し、引き上げ中心軸に沿って単結晶を縦割りして試験片を採取し、欠陥分布の変化を調査した。各欠陥の分布状態検出は、ウェーハないしは試片を硝酸銅水溶液に浸漬してCuを付着させ、900℃にて20分間加熱する熱処理（A法）をおこなった後のX線トポグラフ法によった。酸素濃度が低くなると、この条件ではOSFの分布が十分観察できないことがあるので、その場合はウェーハないしは試験片を約650℃に到達した炉内に投入し、5℃/分にて900℃まで加熱後、20時間均熱し、その後10℃/分で1000℃に昇温し、その温度で10時間均熱する熱処理（B法）を施した後、X線トポグラフ法を適用した。転位クラスター欠陥の密度については、ウェーハないしは試験片の表面をSecco液にてエッチし、光学顕微鏡を用いて欠陥観察をおこなった。また、赤外線散乱体については赤外線トモグラフィの手法を用いた。

【0013】前出の図2や図3からわかるように、赤外線散乱体欠陥が好ましくないとすれば、引き上げ速度を遅くしてリング状OSFの径を減少させればよい。しかし、そうするとリング状OSFの外側領域が増大し、その部分に転位クラスター欠陥が増してくる。すなわち引き上げ速度の変更だけでは、全体として均一な、Grown-in欠陥の少ないウェーハを得ることは困難である。

【0014】リング状OSFのすぐ外側には酸素析出しが生じやすい領域、すなわち酸素析出促進領域があり、その外側の最も外周に近い部分には、転位クラスターなどの欠陥の発生しやすい領域がある。しかし、この図3のA位置から採取した図2のウェーハをさらに詳細に調べると、酸素析出促進領域のすぐ外側に、転位クラスター欠陥が検出されない無欠陥領域が存在していることがわかった。そして、リング状OSFの内側にも、リングに接して赤外線散乱体の検出できない無欠陥領域がわずかに存在していた。

【0015】リング状OSFと酸素析出促進領域には、赤外線散乱体や転位クラスター欠陥は見出されない。そして前述のように、デバイス製造工程が低温化し結晶が低酸素化することによって、OSFおよび酸素析出の悪影響の問題は低減されてきており、リング状OSFの存在は以前ほど重要ではなくなっている。したがって、この無欠陥領域と、リング状OSFおよび酸素析出促進領域を加えた部分の拡大が可能なら、赤外線散乱体および転位クラスター欠陥の両Grown-in欠陥を低減させた単結晶ないしはウェーハが製造できると考えられた。

【0016】このようなGrown-in欠陥の少ない単結晶を

得るためには、図3において引き上げ速度にともなうリング状OSFの、V字形分布状況の上開きの角度をできるだけ拡大させ、可能なら水平状態にできればよい。そうすれば特定範囲の引き上げ速度で育成をおこなうことにより、このような単結晶が得られるはずである。

【0017】リング状OSFの成因については諸説があり、必ずしも明らかではない。しかし、融液からシリコンの単結晶を育成する際、固液界面から結晶内に取り込まれた空孔、および格子間Siの拡散挙動から考えて、空孔が過剰の状態では冷却されると赤外線散乱体欠陥となり、格子間Siが過剰の状態では転位クラスター欠陥となるが、空孔と格子間Siがバランスする場合に両欠陥が消失し、その近傍にリング状OSFや酸素析出促進領域ができると仮定すると、これら欠陥の分布が説明できると思われた。この考え方をさらに推し進めれば、前述の特開平8-330316号公報に開示されたように、凝固直後のシリコン単結晶内の引き上げ軸方向の平均温度勾配を、結晶中心部と結晶外周部とでほぼ同じとするか、中心部から外周部の方に向けて徐々に小さくなるようにすればよいことになる。しかしながら、特開平8-330316号公報には、このような結晶内温度分布を単結晶引き上げ育成中に実現させる具体的手段は示されていない。

【0018】この凝固直後の、シリコン単結晶内部の引き上げ軸方向温度勾配を変えるため、まず育成中結晶の周囲に冷却あるいは保温を目的とした熱遮蔽体等を設置することを検討した。しかし、融液面に異物を接近させるための汚染や、操業に支障を来す等の問題から、必ずしも十分な効果を得ることができなかった。そこで次に、通常単結晶育成の際に適用されている引き上げ中の単結晶およびるつぼの回転について、その速度を変えることによる効果を調査した。その結果、るつぼ、または単結晶、あるいはこれら両方の回転速度を制御し、引き上げ速度を限定することによって、赤外線散乱体欠陥も転位クラスター欠陥も極めて少ないウェーハの得られる単結晶が製造できることが明らかになったのである。

【0019】育成中の単結晶は、相対的に高速引き上げの場合、凝固潜熱を放散する時間が少ないため、固液界面近傍においては中心部の熱の逸散が遅れ、界面の形状は中心部の高い上凸状態の傾向になる。これに対し低速引き上げの場合は、凝固潜熱の放散時間が十分あることから、単結晶内の固体熱伝達が優先してくる。さらに、溶融液面直上の単結晶表面部分が、るつぼ加熱のためのヒーターや溶融液面からの輻射により加熱される時間が長くなることもあって、中心部の温度が相対的に低くなり、固液界面は中心部が周辺部よりも低い下凸状態となる傾向がある。したがって、リング状OSFが内側に収縮し、消滅するような遅い引き上げ速度では、固液界面形状は下凸状態になっている。そして結晶内部の温度分布は、通常引き上げ軸に対し垂直な面上では中心部の方が高い。すなわち、模式的に示せば、図4(a)のように

なる。ここで、固液界面上はシリコンの凝固点温度である一定の温度に保たれているので、そこから単結晶内部の引き上げ軸方向の同じ温度差( $\Delta T$ )の等温線までの間隔を考えれば、中心部の距離( $L_c$ )の方が表面部の距離( $L_s$ )より大きい。すなわち、単結晶中心部の引き上げ軸方向温度勾配 $G_c (= \Delta T / L_c)$ は、単結晶表面部の同方向温度勾配 $G_s (= \Delta T / L_s)$ よりも小さい。

【0020】これに対し、単結晶引き上げ直後の冷却条件が同じであるとしたら、図4(b)に示すように、固液界面を単結晶内の等温線より上凸状にしてやれば、 $L_c$ よりも $L_s$ の方が大きくなり、 $G_c$ を $G_s$ より大きくできるはずである。そして、凝固直後に $G_c \geq G_s$ とすることができれば、後で説明するように、図3の引き上げ速度変化にともなうリング状OSFのV字型分布の上開きの角度を拡大できる可能性がある。そこでこの状態を実現する方法を検討した。

【0021】単結晶の引き上げ速度は、上述のように、速くすると固液界面は上凸状態の傾向が強くなる。しかしながら、単に引き上げ速度を速くすることは、上凸状態の固液界面が得られたとしても、赤外線散乱体欠陥を増すことになり好ましくない。一方、引き上げ速度が遅くなると、固液界面は上凸状態から平坦、さらには下凸状態になってくる。しかも単なる引き上げ速度低下では、転位クラスター欠陥が生じてくる。

【0022】単結晶育成中、中心対称性の良い固液界面での温度分布実現、熱対流に起因する不規則温度変化の緩和、不純物や添加元素の均一化等の目的で、一般には、るつぼは5~15回転分、単結晶は15~30回転/分程度の速度で回転される。るつぼ内の融液は、るつぼの外周からヒーターで加熱されるので、るつぼの側壁近傍では上昇、中心部では下降の自然対流が生じるが、るつぼに回転を与えたとるつぼ内の融液の移動が拘束されることとなる。しかしながら、るつぼの回転は速くすると、上凸状態の固液界面が得られ難くなる傾向があり、できるだけ回転速度を遅くするのが望ましいことがわかった。単結晶の回転は、るつぼ内の融液の強制対流すなわちコックラン流を生じさせる。この強制対流は、るつぼの中心での上昇流で、単結晶の中央部に相対的に温度の高い融液が当たり、それから周辺部へと流動していくので、固液界面の中央部の温度をより高め、上凸傾向を強める。

【0023】このようにして、リング状OSFの外径が十分小さくなる引き上げ速度域にて、るつぼの回転速度、単結晶回転速度を組み合わせ、固液界面が平坦もしくは上凸状態となるようにして、図4(b)に示したような温度分布を実現させる。それによって、赤外線散乱体および転位クラスターのGrown-in欠陥の極めて少ないウェーハの得られる単結晶が製造できることが判明した。そこでさらにこれら製造条件の限界を明確にし、本発明を

完成させた。本発明の要旨とするところは次のとおりである。

【0024】(1) 単結晶内部に生じるリング状の酸化誘起積層欠陥(OSF)の外径が、結晶の直径の0~60%の範囲に含まれる低速にて、育成中の単結晶と融液との固液界面形状が平坦もしくは上凸になる状態で引き上げることを特徴とするシリコン単結晶育成方法。

【0025】(2) るつぼの回転速度を5回転/分以下とすることを特徴とする上記(1)のシリコン単結晶の育成方法。

【0026】(3) 単結晶の回転速度を13回転/分以上とすることを特徴とする上記(1)のシリコン単結晶育成方法。

【0027】(4) るつぼの回転速度を5回転/分以下、かつ単結晶の回転速度を13回転/分以上とすることを特徴とする上記(1)のシリコン単結晶育成方法。

【0028】ここで、凝固直後の単結晶内部の引き上げ軸方向温度勾配が、結晶中心部と結晶外周部とでほぼ同じとなるか、中心部から外周部の方に向けて徐々に小さくなる場合、引き上げ速度の適正な選定によって、無欠陥領域が拡大する理由について考えてみる。まず、単結晶育成の引き上げ時、融液は凝固して固体結晶に変化していくが、ランダムな原子配列の液相から整然と原子が配列する固相に移行するため、その固液境界面近傍の固相には、有るべき原子の欠けた空孔や、余分のSi原子が原子の結晶格子配列の間に入り込んだ格子間原子が大量に存在する。凝固直後は、格子間原子よりも原子が欠けた状態の空孔の方が多いと推定される。引き上げにより凝固して単結晶になった部分が固液界面から離れるにつれて、原子や空孔の移動や拡散、あるいは空孔と格子間原子の合体などによってこれらは消失し、整然とした原子配列となっていくが、温度の低下による移動や拡散の速度減退により、どうしても多少は残存することになる。

【0029】凝固の過程で取り込まれた空孔と格子間原子とは、数としては空孔の方が多く、高温の間はこれらはかなり自由に結晶内を動き回ることができ、その移動速度または拡散速度は、空孔の方が格子間原子より速いと考えられる。ここで、高温の結晶中に存在し得る空孔や格子間原子の飽和限界濃度は、いずれも温度が低いほど低下してくる。このため、同じ量存在していたとしても、実質的な効果として温度の低い方が濃度としては高く、温度の高い方は濃度が低いことになる。育成中の単結晶には垂直方向に温度勾配があり、この温度の違いによる実質的濃度差のため、低温側から高温側、すなわち育成されつつある単結晶の上方から固液界面の方向への温度勾配に逆行する拡散が起きており、温度が低下するほど空孔や格子間原子の数は低減していく。空孔は結晶格子を構成する原子が欠けた状態であり、格子間原子は原子が余分に存在する状態なので、この二つがぶつかれ

ば、お互いに相補い合体して消失し、完全な結晶格子となる傾向がある。

【0030】育成中の結晶の垂直引き上げ軸方向の温度勾配は、ホットゾーンすなわち引き上げ中単結晶の冷却部分の構造が同じであれば、引き上げ速度が変わってもほとんど変化しない。そして、このような空孔と格子間原子の拡散や合体消失は、凝固点(1412℃)から1250℃前後までの温度範囲にて活発に進行し、それ以下の温度でも速度は遅くなるが拡散による合体消失は進行していくと推定される。同一温度域で温度勾配が同じ場合、温度勾配に逆行して固液界面方向へ拡散する時間当たりの空孔量はほぼ同じなので、引き上げ速度が速くなると、格子間原子に比し過剰の空孔が、取り残された状態のまま温度が低下していく。そして表面への拡散や合体による消失がさらに多少進んだとしても、これが結晶内に欠陥となって痕跡を残す結果となり、赤外線散乱体の原因になると考えられる。これは、図3の引き上げ速度が大きい部分に相当する。一方、引き上げ速度が遅い図3の下方に相当する場合、空孔の拡散消失は十分進むが、格子間原子は空孔よりも拡散速度が遅いため、相対的に空孔が不足になった状態で温度が低下し、最終的に余った格子間原子が転位クラスターになる。このようにして引き上げ速度が速い高速育成単結晶部分の欠陥は赤外線散乱体が主となり、引き上げ速度が遅い低速育成単結晶側には転位クラスターが主となるが、その中間部分からのウェハーには、両方の結晶部分が存在したものとなる。

【0031】通常の単結晶引き上げ育成方法の場合、凝固直後では図4(a)で説明したように、中心部の温度勾配Gcよりも、表面部の温度勾配Gsが大きい。すなわち、温度勾配に基づく拡散により空孔や格子間原子の濃度低下が表面部では中心部より速く進む。ただし、空孔の方が格子間原子よりも拡散速度がはるかに速いので、引き上げ軸に垂直なウェーハ面上においては、空孔の濃度は結晶内の等温線に近い濃度分布となるのに対し、格子間原子は引き上げ軸に垂直な面上ではほぼ同程度の濃度分布に留まっている。さらに、空孔や格子間原子としての欠陥は、結晶表面に到達すると消失するので、表面部分の濃度が低く、温度勾配による拡散の他に表面方向への濃度差による拡散も起きている。

【0032】この関係を模式的に示すと、図5(a)のようになっていると推定される。空孔と格子間原子との間に濃度分布の差があったとしても、引き上げ速度が速ければ、空孔の方が過剰で全体に赤外線散乱体欠陥が発生しやすい高速育成単結晶となり、引き上げ速度が遅ければ、格子間原子が過剰となり全体が転位クラスターの発生しやすい低速育成単結晶になる。

【0033】しかし、その中間の引き上げ速度の場合、空孔の濃度と格子間原子の濃度が接近した状態で温度が低下するが、引き上げ軸方向の温度勾配と拡散速度の相違のため、それぞれの濃度分布が異なるので、図5(a)

の中間部として示したように、格子間原子に対し単結晶中心部では空孔が過剰となり、表面に近い部分では空孔が不足する状態となる。すなわち図2に示したような、中心部には赤外線散乱体欠陥、外周の表面近くには転位クラスター欠陥が主として分布した結果になる。そして表面部と中心部の中間の部分では、空孔と格子間原子の数がバランスし、この二つが合体してして消失してしまうため、高速育成単結晶または低速育成単結晶に発生するいずれのGrown-in欠陥も存在しない無欠陥領域ができ、ほぼ同じ場所にリング状OSFが現れる。OSF生成の原因は、酸素析出物が核になるためであり、リング状OSFに接して酸素析出促進領域が存在することも、これを裏付けているようである。リング状OSFや酸素析出促進領域には、赤外線散乱体や転位クラスターなどのGrown-in欠陥は存在しないが、酸素析出物が析出する際、空孔などはこれらの析出核になると考えられており、これらの領域では空孔が多少残っても、酸素析出により消失させられてしまうのではないと思われる。このように、単結晶直径方向の濃度分布として、空孔の方が格子間原子よりも中心部と表面部との差が大きいことが、引き上げ速度の低下とともに、リング状OSFや無欠陥領域の径が小さくなる、図3のV字型分布をもたらす原因と推定される。

【0034】以上のように、無欠陥領域の生成原因が空孔と格子間原子の数のバランスによっており、そのバランスは、上述のように凝固直後の高温域での垂直方向の温度勾配により支配されるとすれば、無欠陥領域の拡大には、引き上げ中の単結晶における引き上げ軸方向の温度勾配の大きさが、引き上げ軸に対する垂直面内、すなわちウェーハ面内で等しくなるようにして、引き上げ速度を調整すればよいと考えられる。ただし、この温度勾配に基づく拡散の他に、結晶表面方向への拡散があり、引き上げ軸方向温度勾配を中心部と表面部とで同一にすれば、表面部での空孔濃度が低下しすぎるので、表面部の引き上げ軸方向の温度勾配を中心部より小さくする方が望ましい。

【0035】本発明では、引き上げ速度をリング状OSFがウェーハ中心側に位置するよう遅くした上で、この引き上げ軸方向の温度勾配を、単結晶中心部と表面部とで同等か、表面部をやや小さくする方法として、固液界面の形態を平坦もしくは上凸状とする。このようにして、図5(b)に示すように、空孔の濃度分布はより平坦化して格子間原子の濃度分布に接近し、引き上げ速度を選定することによって、無欠陥領域の拡大された単結晶が得られるのである。

【0036】

【発明の実施の形態】本発明の方法では、ウェーハにて観察されるリング状OSFの外径が結晶の直径の0~60%となる速度で引き上げる。その際、育成中単結晶の凝固点から約1250℃までの温度範囲の部分における引き上

げ軸方向の平均温度勾配が、単結晶中心部と表面部とで同等となるようにするか、中心部よりも表面部の方を小さくすることにより、赤外線散乱体や転位クラスターなどのGrown-in欠陥を極めて少なくしたシリコン単結晶の製造方法である。引き上げ速度をこのように低くすると、通常、固液界面は平坦から下凸傾向になりがちであるが、上記の結晶内温度分布を得るためには、育成中単結晶の固液界面の形状を平坦もしくは上凸形状にさせる必要がある。

【0037】本発明の方法においては、単結晶育成時の引き上げ速度は、ウェーハ上で観察されるリング状OSFの外径が、単結晶の直径の0~60%の範囲であることとする。このリング状OSFの外径は、引き上げ速度により変化し、引き上げ中の単結晶の温度条件、または育成中の単結晶のホットゾーンの構成により、同じ外径になる速度は異なる。そこで、育成に使用する設備にて、引き上げ速度を変えてリング状OSFの外径の変化を実験的に求め、その外径が上記範囲内となる速度で育成をおこなう。

【0038】ウェーハ面でのリング状OSFの検出は、通常おこなわれる手法でよいが、一例を示せば、ウェーハを硝酸銅水溶液に浸漬してCuを付着させ、900℃にて20分間加熱する熱処理(A法)をおこなった後の、X線トポグラフ法によりおこなう。ただし、酸素濃度が低くなると、この条件ではOSFの分布が十分観察できないことがあるので、その場合は、試験片のウェーハを約650℃に到達した炉内に投入して、5℃/分にて900℃まで加熱後、20時間均熱し、その後10℃/分で1000℃に昇温してから、その温度で10時間均熱する熱処理(B法)を施した後、X線トポグラフ法を適用すればよい。

【0039】リング状OSFの外径が60%を超える速い引き上げ速度では、単結晶の中心部に赤外線散乱体が生ずる部分が残る。また引き上げ速度が遅くなるとリング状OSFの外径は次第に小さくなり、ついには0%となる。0%になった速度よりさらに引き上げ速度を低下させると、転位クラスター欠陥が発生してしまう。そこで、リング状OSFの外径が、単結晶の直径の0~60%となるような引き上げ速度で育成するものとする。このような引き上げ速度の具体的数値範囲は、使用する単結晶育成装置の構造、ことにホットゾーンの構造により異なるので、実際に単結晶育成をおこない、その単結晶からウェーハを採取してリング状OSFを観察して選定するのが望ましい。

【0040】固液界面の形状は、平坦もしくは上凸状態で引き上げをおこなうものとする。これは、界面の形状をこのようにすることにより、凝固直後の単結晶内の引き上げ軸方向温度勾配を、中心部におけるものよりも表面部の方を小さくすることができるからである。また引き上げ直後の単結晶表面は、融液面やヒーターからの輻射により加熱され、引き上げ速度が低くなると、中心部



の垂直方向温度勾配よりも表面部の温度勾配の方が小さくなることもあるが、その場合には、固液界面は平坦になっていてもよい。なお、引き上げ育成中においては、固液界面の形状は必ずしも確認できないが、引き上げ途中の中断、あるいは育成後の単結晶の観察から知ることができる。すなわち、得られた単結晶を縦割り加工し、高酸素濃度の場合は800℃にて4時間加熱後1000℃にて16時間（乾燥酸素中）の熱処理をおこない、低酸素濃度の場合は前述のB方の熱処理を施す。これにより、いずれの場合も固液界面形状を示すストライエーションを、X線トポグラフ法にて観察することができる。

【0041】 るつぼの回転速度は、本発明においては5rpm以下とする。これはるつぼの回転速度を増すと、ウェーハ面全面の極低欠陥化が困難になってくるからである。るつぼの回転はるつぼ内の融液の流動を拘束する。このためその回転数が増し5rpmを超えると、固液界面が平坦もしくは上凸状態になる融液の流れを阻害すると考えられる。

【0042】 るつぼの回転速度の効果を比較するため、単結晶育成装置を用い、電気抵抗が10Ωcmとなるようにp型ドーパントのボロンを添加した原料のシリコン多結晶120kgを熔融し、8インチの単結晶を育成する際に、るつぼの回転速度を変えて、引き上げ速度を連続的に変化させ、欠陥の分布の変化を調査した。図6に、ルツボの回転速度を10rpm、3rpmまたは1rpmとした場合の結果の例を示す。これは、単結晶の回転速度は20rpmの一定とし、ショルダーを形成させてから、引き上げ速度を0.7mm/minにて約50mm育成させた後、引き上げ速度を0.3mm/minまで連続的に低下させ、ボディ長が約1000mmの単結晶を育成したもので、得られた単結晶中心部の、引き上げ軸に平行な垂直断面における欠陥分布の状態を模式的に示してある。これから引き上げ速度を変えた場合のウェーハの欠陥分布が推定できる。

【0043】 図6(a)に示したるつぼの回転速度が10rpmの場合、引き上げ速度を低下させると、リング状OSFは外周部から中心部へと移動し、それによって、リング状OSFの内側に発生しやすい赤外線散乱体欠陥を低減できるが、今度は外周部分に転位クラスター欠陥が発生してくる。すなわち引き上げ速度をどのように変えても、赤外線散乱体または転位クラスターのGrown-in欠陥の無いウェーハを得ることができない。これに対し、図6(b)に示したるつぼの回転速度が3rpmの場合、引き上

げ速度を低下させてリング状OSFの外径を小さくすれば、Grown-in欠陥のほとんど存在しないウェーハが得られる。さらに、図6(c)のようにるつぼの回転速度を1rpmにすれば、リング状OSFの外径を小さくするか無くしてしまう幅広い引き上げ速度範囲で、Grown-in欠陥のないウェーハの得られる単結晶を製造することができる。

【0044】 以上のように、るつぼの回転速度は5rpm以下とし、0rpm、すなわち回転させなくてもよい。

【0045】 引き上げ中の単結晶は、回転速度を13回転/分以上として回転させなければならない。これは、るつぼの中心部で上昇流、るつぼ壁近傍で下降流の強制対流を十分に生ぜしめるために必要である。この融液の流動によって、るつぼの中心部、すなわち育成中の結晶下面中央部に融液の温度の高い上昇流が当たり、固液界面を上凸状態に維持することができる。単結晶の回転速度が13回転/分を下回ると、ウェーハ面全面にわたって欠陥の少ない単結晶を得ることができなくなる。一方、回転速度が大きくなりすぎると、ウェーハの欠陥の極めて少ない範囲が減少し、結晶の成長速度も低下してくる。これは上昇流が固液界面近傍を通過する速度が速くなりすぎ、界面の十分な上凸状態を実現できなくなるためと考えられる。したがって回転速度は30回転/分までとするのが好ましい。すなわち結晶の回転速度は13回転/分以上とするが、望ましいのは15~30回転/分である。

【0046】 融液から引き上げられる単結晶の冷却部分、すなわちホットゾーンの構造は、特に規制しない。しかし、凝固から約1250℃までの温度範囲では、単結晶表面部分の引き上げ軸方向の温度勾配は大きくないことが望ましいので、融液面からすぐ上の単結晶表面は、るつぼ壁あるいはヒーターからの輻射熱を特に遮蔽しない構造とするのが好ましい。

【0047】

【実施例】 【実施例1】 単結晶引き上げ装置を用い、結晶回転速度およびるつぼ回転速度を変えて、8インチのシリコン単結晶育成をおこなった。ルツボ内に原料として多結晶シリコン120kgを充填し、その中に結晶の電気抵抗が10Ωcm程度となるようにp型ドーパントのボロンを添加した。育成した単結晶の、引き上げ速度、結晶およびるつぼの回転速度を表1に示す。

【0048】

【表1】

表 1

試験番号	育成条件			単結晶調査結果					備考
	結晶回転速度 (rpm)	るつぼ回転速度 (rpm)	引き上げ速度 (mm/min)	結晶位置	リング状OSF外径比 (%)	赤外線散乱体平均密度 (個/cm <sup>2</sup> )	転位クラスター平均密度 (個/cm <sup>2</sup> )	初期酸化膜耐圧良品率 (%)	
1	17	0.5	0.44	上	20	0	0	92.4	本発明例
				中	21	0	0	91.5	
				下	22	0	0	91.9	
2	20	3	0.46	上	26	0	0	90.3	本発明例
				中	24	0	0	91.1	
				下	25	0	0	90.5	
3	20	0.5	0.41	上	0	0	0	95.3	本発明例
				中	0	0	0	95.7	
				下	0	0	0	96.3	
4	15	10	0.70	上	52	4.2×10 <sup>4</sup>	5.5×10 <sup>3</sup>	68.3	比較例
				中	54	4.9×10 <sup>4</sup>	5.1×10 <sup>3</sup>	67.7	
				下	55	5.1×10 <sup>4</sup>	4.9×10 <sup>3</sup>	66.5	

【0049】単結晶の上部、中間部および下部からウェーハを採取し、16重量%の硝酸銅水溶液に浸漬してCuを付着させ、900℃にて20分間加熱し冷却後、X線トポグラフ法によりOSFリングの位置を観察した。また、赤外線散乱体欠陥の密度を赤外線トモグラフィ法、転位クラスター欠陥の密度をSeccoエッチング法にてそれぞれ調査した。さらに、このような欠陥の分布を調査したウェーハに隣接する位置より採取したウェーハにて、所定熱処理等をおこなった後、デバイスのゲート構造を施工し、25nmの酸化膜厚における初期酸化膜耐圧特性 (TZDB) を測定し、その良品率を求めた。

【0050】表1に、これらの調査結果をあわせて示す。赤外線散乱体欠陥および転位クラスター欠陥の密度は、ウェーハの任意の5ヶ所の位置における結果の平均値を示している。これから明らかなように、本発明で定める方法にて育成した単結晶から得られたウェーハは、従来の製造方法によるものに比較して、赤外線散乱体や転位クラスターなどのGrown-in欠陥は少なく、TZDBの良品率が高い品質のすぐれたものとなっている。

【0051】

【発明の効果】本発明のシリコン単結晶育成方法によれば、CZ法にて転位クラスターや赤外線散乱体のようなGrown-in欠陥をできるだけ少なくした大径長尺の高品質単結晶を、歩留まりよく製造することができる。このようにして製造された単結晶から得られるウェーハは、デ

バイス特性を劣化させる有害な欠陥が少ないため、今後のさらなるデバイスの高集積度化や小型化に対し、効果的に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】通常のCZ法による単結晶の引き上げ育成に用いられている単結晶育成装置の模式的断面図である。

【図2】シリコンウェーハで観察される典型的な欠陥分布の例を模式的に示した図である。

【図3】単結晶育成時の引き上げ速度と結晶欠陥の発生位置との一般的な関係を、模式的に説明した図である。

【図4】単結晶育成時の固液界面と、単結晶内の直径方向の温度分布とを模式的に示した図である。

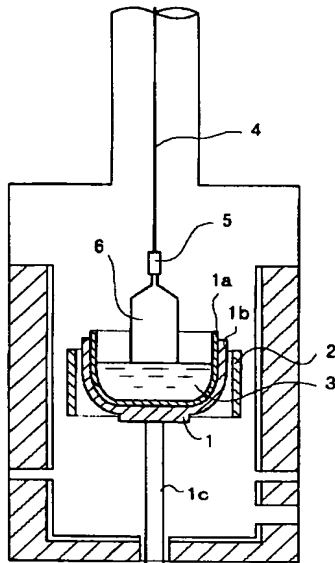
【図5】育成中単結晶内の、引き上げ軸方向の温度勾配の中心部と表面部との相違による、空孔または格子間原子の濃度分布差を説明する概念図である。

【図6】るつぼの回転速度を変えた場合、引き上げ速度を連続して変えた単結晶についての縦断面における欠陥の分布を模式的に示した図である。

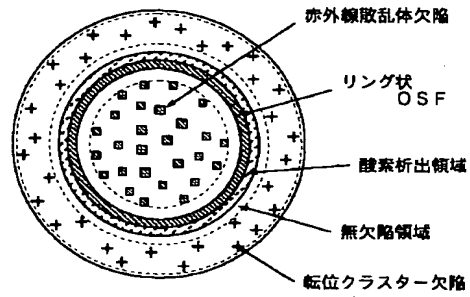
【符号の説明】

- |              |               |    |
|--------------|---------------|----|
| 1. ルツボ       | 1a. ルツボ内層保持容器 | 1  |
| b. ルツボ外層保持容器 |               |    |
| 1c. ルツボ支持軸   | 2. ヒーター       | 3. |
| 融液           |               |    |
| 4. 引き上げ軸     | 5. シードチャック    | 6. |
| 単結晶          |               |    |

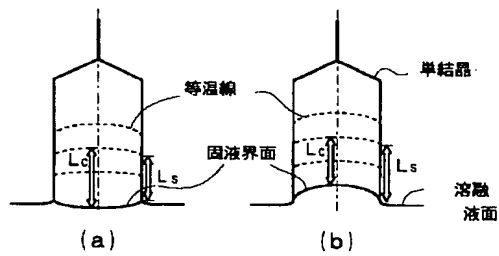
【図1】



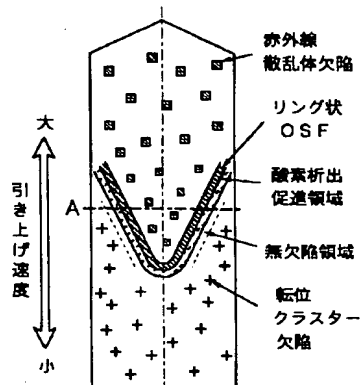
【図2】



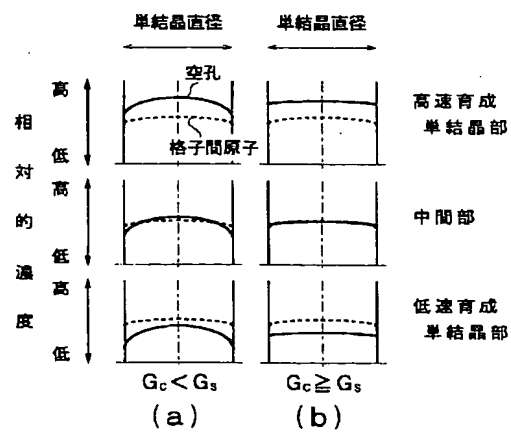
【図4】



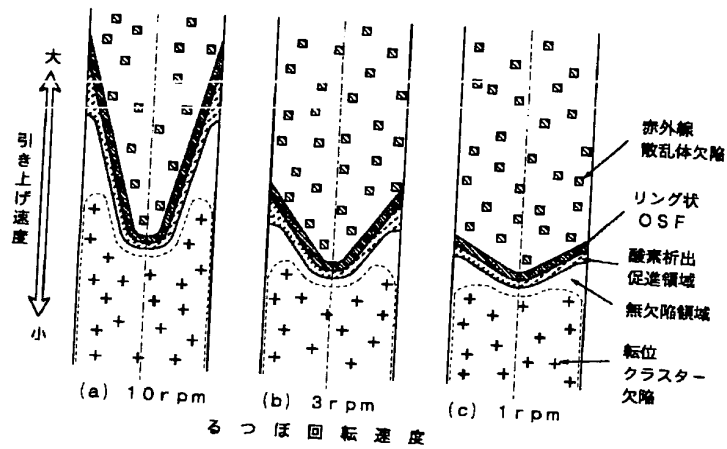
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 久保 高行  
佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地住  
友シチックス株式会社内

(72)発明者 伊藤 誠人  
佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地住  
友シチックス株式会社内  
Fターム(参考) 4G077 AA02 BA04 CF10 EG12 EG14  
EH08 HA12 PG01 PG03